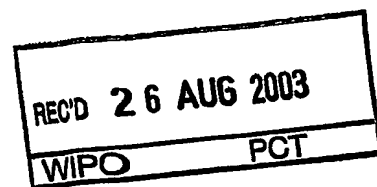


PCT/EP03/8407



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 40 816.5
Anmeldetag: 30. August 2002
Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/DE
Bezeichnung: Oxidationsverfahren
IPC: C 07 B 33/00

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 08. Mai 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Dzierzon

Patentansprüche

1. Verfahren zur Oxidation eines Eduktes mit einem Oxidations-
5 mittel unter Erhalt eines Produktes

dadurch gekennzeichnet, daß man

- 10 die Oxidation in einer Reaktionsvorrichtung durchführt, die
am unteren Ende einen Sumpfbereich,
am oberen Ende einen Kopfbereich und
zwischen Sumpfbereich und Kopfbereich eine Reaktionszone auf-
weist,

- 15 in der Reaktionszone das Reaktionsgemisch im Siedezustand
hält,

und

- 20 Oxidationsmittel in die Reaktionszone in mindestens zwei
Teilströmen einbringt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man die Reaktionszone ver-
lassendes, nicht umgesetztes Edukt in die Reaktionszone zu-
25 rückführt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei man als Edukt ein li-
neares oder cyclisches Alkan einsetzt.

- 30 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei man als
Oxidationsmittel ein unter den Reaktionsbedingungen gasförmig-
es Oxidationsmittel einsetzt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei man als Oxidationsmittel ein
35 molekularen Sauerstoff enthaltendes Gas einsetzt.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei man die Oxida-
tion in Gegenwart eines Katalysators durchführt.

- 40 7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei bei der Oxida-
tion als Nebenprodukt Wasser entsteht und dieses Wasser wäh-
rend der Oxidation der Reaktionsvorrichtung in der Reaktions-
zone oder im Kopfbereich entnommen wird.

2

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, wobei man das Verfahren bei einer Temperatur im Bereich von 10 bis 300°C, gemessen in der Reaktionszone, durchführt.
- 5 9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, wobei man als Reaktionsvorrichtung eine Rektifikationskolonne einsetzt.
- 10 10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, wobei man das Edukt mit Kreisgas oxidiert, das mit einem Oxidationsmittel angereichert wird.
- 15 11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, wobei man ein Produkt enthaltendes Reaktionsgemisch unterhalb der Reaktionszone entnimmt.
- 20 12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, wobei man den höher siedenden Reaktanten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Oxidationsmittel und Edukt, oberhalb des tiefer siedenden Reaktanten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Oxidationsmittel und Edukt, der Reaktionsvorrichtung zuführt.
13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12, wobei man als Edukt Cyclohexan einsetzt.
- 25 14. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 13, wobei man Cyclohexan mit Luft oxidiert, Reaktionsgemisch kontinuierlich im Sumpfbereich der Reaktionsvorrichtung entnimmt und nicht umgesetztes Cyclohexan und Wasser kontinuierlich im Kopfbereich abtrennt, Cyclohexan und Wasser mittels eines Phasenscheiders trennt und das so erhaltene Cyclohexan als Rücklauf dem Kopfbereich der Reaktionsvorrichtung zuführt.

35

40

45

Beschreibung

Oxidationsverfahren

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oxidation eines Eduktes mit einem Oxidationsmittel unter Erhalt eines Produktes

10 dadurch gekennzeichnet, daß man

die Oxidation in einer Reaktionsvorrichtung durchführt, die am unteren Ende einen Sumpfbereich, am oberen Ende einen Kopfbereich und

15 zwischen Sumpfbereich und Kopfbereich eine Reaktionszone aufweist,

in der Reaktionszone das Reaktionsgemisch im Siedezustand hält, und

20

Oxidationsmittel in die Reaktionszone in mindestens zwei Teilströmen einbringt.

Verfahren zur Oxidation eines, insbesondere organischen, Eduktes

25 mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas unter Erhalt eines Produktes sind zahlreich bekannt.

So können beispielsweise gesättigte Verbindungen zu ungesättigten Verbindungen, wie Methylcyclohexan zu Toluol oder Propan zu

30 Propen, Alkohole zu Aldehyden oder Ketonen, wie Isopropanol zu Aceton, s-Butanol zu Methylethylketon oder Methanol zu Formaldehyd, Kohlenwasserstoffe zu Hydroperoxiden, wie Cumol zu Cumolhydroperoxid, Tetralin zu Tetralinhydroperoxid oder Cyclohexan zu Cyclohexanhydroperoxid, Olefine zu Epoxiden, wie Ethen
35 zu Ethylenoxid, oder Kohlenwasserstoffe zu Alkoholen, Aldehyden, Ketonen oder Carbonsäuren, wie Cyclohexan zu Cyclohexanol oder Cyclohexanon, Toluol zu Benzaldehyd oder Benzoesäure, o-, m- oder p-Xylol zu den entsprechenden aromatischen Dicarbonsäuren oder deren Anhydride, Butan zu Maleinsäureanhydrid oder Propen zu
40 Acrolein oder Acrylsäure, umgesetzt werden.

Eines der Probleme solcher Oxidationsreaktionen ist, dass die gewünschten Wertprodukte ihrerseits ebenfalls oxidiert werden können unter Erhalt unerwünschter Nebenprodukte oder letztendlich

45 Kohlendioxid und Wasser. Dies führt nachteiligerweise zu einer Verminderung der Selektivität der Oxidationsreaktion.

Als eine technisch bedeutsame Oxidation wird in: Weissermel/Arpe, Industrielle Organische Chemie, 4. Auflage, VCH, Weinheim, 1994, Seite 260 ff die Oxidation von Cyclohexan zu einem Gemisch enthaltend Cyclohexanol und Cyclohexanon in der Flüssigphase mit
5 Luft in Gegenwart von Mangan- oder Cobalt-Salzen als Katalysator bei 125-165°C und einem Druck im Bereich von 8 bis 15 bar (absolut) beschrieben.

Der Cyclohexan-Umsatz wird dabei begrenzt, um eine technisch
10 sinnvolle Selektivität zu erzielen. Gemäß: Arpentier et al., The Technology of Catalytic Oxidations, Editions Technip 2001, Seite 226 ff beträgt die Selektivität bei Cyclohexan-Umsätzen im Bereich von 1-2% ca. 90%, während sie bereits bei Umsätzen von 4-5% auf 77-85% abfällt.

15 Das nicht umgesetzte Cyclohexan muss in einer nachgeschalteten Destillationskolonne abdestilliert und in die Oxidationsstufe zurückgeführt werden.

20 Cyclohexanol und Cyclohexanon stellen Ausgangsstoffe zur Herstellung von Caprolactam und Adipinsäure dar, die beide wiederum in erheblichem Umfang als Monomere zur Herstellung technisch bedeutsamer Polyamide eingesetzt werden.

25 DE 19811517 beschreibt die unkatalysierte, selektive Oxidation von Cyclohexan mit Ozon zu Cyclohexanon in einem gegen Ozon inertisierten Reaktor, wobei man das Ozon über den Kolonnenkopf zudosiert, während gleichzeitig das gebildete Cyclohexanon kontinuierlich im Kolonnensumpf als Produkt abgeführt wird.

30 Nachteilig bei diesem Verfahren ist die unzureichende Kontakt des Oxidationsmittels mit dem Edukt und die schlechte Nutzung des Oxidationsmittels: Ozon ist bei technisch relevanten Drücken gasförmig und verlässt somit den Reaktor wieder ohne ausreichenden
35 Kontakt mit dem zu oxidierenden Kohlenwasserstoff.

Weiterhin soll das Verfahren bei Temperaturen kleiner gleich der Siedetemperatur des zu oxidierenden Cyclohexans durchgeführt werden. Da aber die Reaktionsprodukte um ca. 75°C höher als das Edukt
40 sieden und somit die Siedetemperatur des Reaktionsgemischs über der Siedetemperatur des Cyclohexans liegt, erfolgt nach diesem Verfahren eine reine Flüssigphasenumsetzung ohne Destillation. Damit weist dieses Verfahren hinsichtlich der Auftrennung des Reaktionsgemisches und Rückführung des Cyclohexans die bereits oben
45 genannten Nachteile auf.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, das die Oxidation eines, insbesondere organischen, Eduktes mit einem Oxidationsmittel unter Erhalt eines Produktes auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise ermöglicht unter Vermeidung der genannten Nachteile.

Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

Erfindungsgemäß ist das vorliegende Verfahren zur Oxidation eines Eduktes geeignet.

Als Edukt kommen anorganische, vorzugsweise organische Verbindungen in Betracht.

- 15 Als organische Verbindungen können ungesättigte, vorzugsweise gesättigte Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden. In diesen Kohlenwasserstoffen können ein oder mehrere Kohlenstoffatome durch Heteroatome, wie Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor ersetzt sein unter Absättigung etwaiger freier Valenzen solcher
- 20 Heteroatome durch Wasserstoff oder Substituenten, insbesondere durch die nachfolgend für die Kohlenwasserstoffe genannten Substituenten; vorzugsweise sind keine Kohlenstoffatome durch solche Heteroatome ersetzt. Im Sinne der vorliegenden Erfindung werden die Kohlenwasserstoffe mit, wie auch ohne solche Hetero-
- 25 atome summarisch als Kohlenwasserstoffe bezeichnet.

Als ungesättigte Kohlenwasserstoffe kommen solche mit einer oder mehreren Dreifachbindungen, einer oder mehreren olefinischen Doppelbindungen oder aromatischen Systemen oder solche, die Kombinationen derartiger Merkmale tragen, in Betracht, wie Ethen,

30 Propen, 1-Buten, 2-Buten, 1,3-Butadien, Benzol, Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, Fluoren, 2-Methylpyridin, 3-Methylpyridin, 4-Methylpyridin, Tetralin. Geeignete ungesättigte Kohlenwasserstoffe können linear oder cyclisch sein.

35

Als gesättigte Kohlenwasserstoffe können lineare oder vorzugsweise cyclische Alkane, insbesondere mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, eingesetzt werden.

- 40 Als lineare Alkane kommen vorteilhaft Ethan, Propan, n-Butan, i-Butan, n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, n-Octan, n-Nonan, n-Decan in Betracht.

Als cyclische Alkane können Cyclohexan oder Decalin eingesetzt

45 werden.

Die Kohlenwasserstoffe können unsubstituiert oder substituiert sein, beispielsweise durch aliphatische Gruppen, vorzugsweise C₁-C₈-Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, i-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 5 2-Ethyl-hexyl, OH, =O, C₁-C₈-Alkoxy, COOH, C₂-C₆-Carbalkoxy, C₁-C₁₀-Acyloxy, oder C₁-C₈-Alkylamino, Sulfonsäure oder deren Salze, wie Alkali- oder Erdalkalisalze, oder Ester, Cyano, oder Halogene, wie Fluor, Chlor, Brom.

- 10 In einer vorteilhaften Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Verfahren auf die Oxidation von Kohlenwasserstoffen oder Aldehyden zu Hydroperoxiden, die beispielsweise bei der indirekten Epoxidation von Olefinen eingesetzt werden können, wie Acetaldehyd zu Peressigsäure, Isobutan zu Isobutylperoxid, Isopentan 15 zu Isopentylperoxid, Ethylbenzol zu Phenylethylperoxid, Cumol zu Cumolhydroperoxid, Tetralin zu Tetralinhydroperoxid angewendet werden.

- In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform kann das 20 erfindungsgemäße Verfahren auf die Oxidation von Kohlenwasserstoffen oder Aldehyden zu Säuren oder deren Anhydride oder deren Ester, wie p-Xylol zu Terephthalsäure, m-Xylol zu Isophthalsäure, o-Xylol zu Phthalsäure oder Phthalsäureanhydrid, n-Butan zu Essigsäure, Toluol zu Benzaldehyd oder Benzoesäure, Paraffine zu 25 Säuren, Acetaldehyd zu Essigsäure, Trimethylbenzol zu Hemimellitsäure, n-Butyraldehyd zu n-Buttersäure, Crotonaldehyd zu Crotonsäure, Butan zu Ethylacetat, Buten zu Maleinsäureanhydrid, Butan zu Maleinsäureanhydrid, Benzol zu Maleinsäureanhydrid, Propen zu Acrylsäure angewendet werden.

- 30 In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Verfahren auf die Oxidation von Kohlenwasserstoffen oder Aldehyden zu Ketonen, Alkoholen oder Chinonen, wie Fluoren zu Fluorenon, Trimethylphenol zu Trimethylchinon, Acetaldehyd zu Acetanhydrid, Naphthalin zu Naphthochinon, Anthracen 35 zu Anthrachinon, p-Diisopropylbenzol zu Hydrochinon, p-Methylisopropylbenzol zu Kresol, Paraffine zu Alkoholen angewendet werden. In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Verfahren auf die Oxidation von Alkoholen zu 40 Aldehyden oder Ketonen, wie Isopropanol zu Aceton, s-Butanol zu Methylethylketon, Methanol zu Formaldehyd angewendet werden.

- In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Verfahren auf die Oxidation von C-C-Einfachbin- 45 dungen zu C-C-Mehrfachbindungen, wie Buten zu Butadien, Ethyl-

5

benzol zu Styrol, Methylcyclohexan zu Toluol, Propan zu Propen angewendet werden.

In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform kann das
5 erfindungsgemäße Verfahren auf die Oxidation von Kohlenwasserstoffen zu Nitrilen, wie Oxidation von Toluol mit N_2O zu Benzonitril angewendet werden.

In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform kann das
10 erfindungsgemäße Verfahren auf die Oxidation von C-C-Einfachbindungen oder C-C-Mehrfachbindungen mittels Ozon unter Erhalt einer Säurefunktion, wie die Ozonolyse nativer Produkte zu Fettsäuren angewendet werden.

15 In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform kann das erfindungsgemäße Verfahren auf die Oxidation von C-C-Mehrfachbindungen mittels Wasserstoffperoxid unter Erhalt der entsprechenden Diole, wie Allylalkohol zu Glyzerin angewendet werden.
Die Kohlenwasserstoffe können als einzelne Verbindung oder als
20 Gemisch solcher Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann man als Edukt Cyclohexan einsetzen.

25 Als Produkt kommt in diesem Fall vorteilhaft Cyclohexanol, Cyclohexanon, Cyclohexylhydroperoxid oder deren Gemische, insbesondere Cyclohexanol, Cyclohexanon oder deren Gemische, in Betracht.

Erfindungsgemäß erfolgt die Oxidation eines Eduktes mit einem
30 Oxidationsmittel.

In einer vorteilhaften Ausführungsform kann man als Oxidationsmittel ein molekularen Sauerstoff enthaltendes Gas, insbesondere molekularen Sauerstoff, einsetzen.

35 Als molekularen Sauerstoff kann man Di-Sauerstoff in der Triplett- oder Singulett-Form oder Tri-Sauerstoff, also Ozon, vorzugsweise Di-Sauerstoff, insbesondere in der Triplett-Form, oder Gemische solcher molekularer Sauerstoff-Formen einsetzen.
40 Das solchen molekularen Sauerstoff enthaltende Gas kann frei von weiteren Bestandteilen sein.

Das solchen molekularen Sauerstoff enthaltende Gas kann weitere, andere Bestandteile enthalten.

45 Als weitere, andere Bestandteile kommen oxidierend wirkende Gase, wie Stickoxide, in Betracht.

6

Im Falle weiterer, anderer Bestandteile können vorteilhaft inerte Gase, also solche, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht oder nicht wesentlich in die Oxidationsreaktion eingehen, eingesetzt werden, wie Stickstoff, beispielsweise in Form von Luft, oder Edelgase, beispielsweise Argon, oder deren Gemische.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann man als Oxidationsmittel ein ein oder mehrere Stickoxide enthaltendes Gas, insbesondere ein oder mehrere Stickoxide, einsetzen.

Als Stickoxide kommen Distickstoffmonoxid, Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid oder deren Gemische oder Oligomeren in Betracht. Das ein oder mehrere solcher Stickoxide enthaltende Gas kann frei von weiteren Bestandteilen sein.

Das ein oder mehrere solcher Stickoxide enthaltende Gas kann weitere, andere Bestandteile enthalten.

Als weitere, andere Bestandteile kommen oxidierend wirkende Gase, wie Sauerstoff, in Betracht.

Im Falle weiterer, anderer Bestandteile können vorteilhaft inerte Gase, also solche, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht oder nicht wesentlich in die Oxidationsreaktion eingehen, eingesetzt werden, wie Stickstoff, beispielsweise in Form von Luft, oder Edelgase, beispielsweise Argon, oder deren Gemische.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann man als Oxidationsmittel eine unter den Reaktionsbedingungen flüssige Verbindung einsetzen, wie Peroxide, beispielsweise anorganische Peroxide, wie Wasserstoffperoxid, oder organische Peroxide, wie Cyclohexanhydroperoxid, Isobutylhydroperoxid, Isopentylhydroperoxid, Phenylethylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, Tetralinhydroperoxid, oder Persäuren, wie Peressigsäure.

Die Mengenverhältnisse zwischen dem eingesetzten Edukt und dem molekularen Sauerstoff in dem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas hängt von dem gewünschten Grad der Umsetzung des Edukts zum Produkt aus chemischer Sicht, also beispielsweise der Umsetzung eines Alkans zu einem Alkohol oder einem Keton, und verfahrenstechnischer Sicht, also dem gewählten Umsatz, ab und kann leicht durch wenige einfache Vorversuche optimiert werden.

Oxidationsmittel und Edukt kann man der Reaktionsvorrichtung getrennt zugeben.

Oxidationsmittel und Edukt kann man vor der Zugabe zu der Reaktionsvorrichtung teilweise mischen und der Reaktionsvorrichtung zugeben.

- 5 Oxidationsmittel und Edukt kann man vor der Zugabe zu der Reaktionsvorrichtung vollständig mischen und der Reaktionsvorrichtung zugeben.

Erfindungsgemäß führt man die Oxidation in einer Reaktionsvorrichtung durch, die

am unteren Ende einen Sumpfbereich,
am oberen Ende einen Kopfbereich und
zwischen Sumpfbereich und Kopfbereich eine Reaktionszone aufweist.

Als bevorzugte Reaktionsvorrichtung kommen Rektifikationskolonnen in Betracht, wie sie beispielsweise in: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3.Ed., Vol. 7, John Wiley & Sons, New York, 1979, Seite 870-881 beschrieben sind, wie Bodenkolonnen, beispielsweise Siebbodenkolonnen oder Glockenbodenkolonnen, Packungskolonnen oder Füllkörperkolonnen.

In einer bevorzugten Ausführungsform kommen solche Böden in Betracht, die eine hohe Verweilzeit des Reaktionsgemisches in der Kolonne ermöglichen, wie Ventilböden, bevorzugt Glockenböden oder Tunnelböden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kommen Packungen, wie Metallgewebepackungen, Blechpackungen, vorteilhaft mit geordneter Struktur, oder Füllkörperschüttungen in Betracht.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kommen Anstaupackungen in Betracht. Solche Anstaupackungen erlauben, die Verweilzeit in der Reaktionszone anhand des Druckverlusts einzustellen und gewährleisten selbst bei hoher Belastung eine gute Trennleistung.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann man unterhalb der untersten Zugabestelle für das Oxidationsmittel in die Reaktionsvorrichtung Einbauten mit hoher Trennstufenzahl, wie Metallgewebepackungen oder Blechpackungen, vorteilhaft mit geordneter Struktur, verwenden.

Vorteilhaft sollte die Rektifikationskolonne eine Trennleistung von 10 bis 100, vorzugsweise 20 bis 40 theoretische Böden aufweisen.

- 5 Vorteilhaft können von den beiden Reaktanten Edukt und Oxidationsmittel der höher siedende Reaktant überwiegend oder vollständig oberhalb des niedriger siedenden Reaktanten der Reaktionsvorrichtung zuführen, insbesondere kann man den höher siedenden Reaktanten in den oberen Teil der Rektifikationskolonne und den niedriger siedenden Reaktanten in den unteren Teil der Rektifikationskolonne einspeisen.

Der höher siedende Reaktant kann dabei niedriger siedenden Reaktanten enthalten.

- 15 Der niedriger siedende Reaktant kann dabei höher siedenden Reaktanten enthalten.

- 20 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform weist die Rektifikationskolonne zwischen Reaktionsteil und Sumpf einen Destillationsteil auf.

- 25 Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, 0 bis 50, vorzugsweise 5 bis 30 theoretische Böden in dem unteren Teil der Rektifikationskolonne, also dem Destillationsteil, einzubauen.

- 30 Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, 0 bis 50, vorzugsweise 5 bis 30 theoretische Böden in dem oberen Teil der Rektifikationskolonne, also der Reaktionszone, einzubauen. Die Reaktionszone kann sich innerhalb des Rektifikationsteils der Kolonne befinden.

- 35 Die Reaktionszone kann sich außerhalb des Rektifikationsteils der Kolonne befinden.

- Die Reaktionszone kann sich außerhalb der Rektifikationskolonne befinden.

- 40 In diesem Fall können der Druck in der Reaktionszone und der Druck in der Rektifikationskolonne gleich oder unterschiedlich sein.

- 45 Fig. 1 zeigt schematisch eine vorteilhafte Ausführungsform einer Reaktionsvorrichtung. In Fig. 1 bedeuten:

1: Reaktionsteil
2: Destillationsteil

- 3: Zulauf für Edukt
- 4: Zulauf für Katalysator
- 5: Zugabe für insbesondere gasförmiges Oxidationsmittel, wie Luft
- 5 6: Verdampfer
- 7: Produktstrom
- 8: Wärmetauscher
- 9: Ausschleusung von Inerten
- 10: Abscheider
- 10 11: Wasserausschleusung
- 12: Edukt-Rückführung

Das erfindungsgemäße Verfahren kann vorzugsweise in mehreren hintereinandergeschalteten Reaktionsvorrichtungen durchgeführt werden. Beim Betrieb der nachgeschalteten Reaktionsvorrichtungen bei einem niedrigeren Druck kann ein Teil der im Brüdenstrom der vorderen Kolonne enthaltenen Energie vorteilhaft auf den Zulaufstrom einer der nachgeschalteten Reaktionsvorrichtungen übertragen werden.

20 Weiterhin kann vorteilhaft ein Teil des nicht kondensierten Brüdenstroms in den unteren Teil der Reaktionsvorrichtung zurückgeführt werden. Durch diese Kreisgasfahrweise ist es möglich, einen Teil der im Sumpfstrom vorhandenen Energie zurückzugewinnen.

Die durchschnittliche Verweilzeit des Reaktionsgemisches auf den Böden der Kolonne sollte 1 bis 120 Minuten, vorzugsweise 5 bis 30 Minuten betragen.

30 Vorteilhaft kann das erfindungsgemäße Verfahren, insbesondere im Falle von Cyclohexan als Edukt, bei einem Druck im Bereich von 0,1 bis 3,5 MPa, vorzugsweise von 0,5 bis 2,5 MPa, gemessen im Sumpfbereich der Reaktionsvorrichtung, durchgeführt werden.

35 Die Temperatur kommt dann derart in Betracht, dass das Reaktionsgemisch in der Reaktionszone im Siedezustand gehalten wird. Die für die jeweilige Umsetzung hierfür geeignete Temperatur kann durch wenige einfache Vorversuche leicht ermittelt werden.

40 Setzt man als Edukt Cyclohexan ein, so kommen vorteilhaft in der Reaktionszone Temperaturen im Bereich von 70 bis 220°C, vorzugsweise von 120 bis 190°C in Betracht.

10

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann die Reaktionsvorrichtung am oberen Ende des Kopfteils eine Möglichkeit für die Entnahme von Gasen aufweisen.

- 5 Vorteilhaft führt man die Reaktion so durch, dass unterhalb der Reaktionszone dort vorliegendes Reaktionsgemisch verdampft unter Erhalt einer Mischung aus flüssigem und gasförmigem Reaktionsgemisch.
- 10 In einer vorteilhaften Ausführungsform ist die Reaktionsvorrichtung im Sumpfbereich und im Bereich der Reaktionszone mit flüssigem Reaktionsgemisch gefüllt.

Das auf diese Weise erhaltene gasförmige Reaktionsgemisch steigt
15 dann aufgrund der geringeren Dichte gegenüber dem flüssigen Reaktionsgemisch in Richtung des Kopfbereichs der Reaktionsvorrichtung. Aufgrund der Wechselwirkung zwischen der gasförmigen und der flüssigen Phase können dabei durch Kondensations- und Verdampfungsvorgänge Änderungen in der Zusammensetzung der Gasphase
20 auftreten.

Im Kopfbereich der Reaktionsvorrichtung wird erfindungsgemäß das dort ankommende gasförmige Reaktionsgemisch kondensiert und so der Reaktionszone, vorteilhaft in flüssiger Phase, zugeführt.

25 Erfindungsgemäß bringt man das Oxidationsmittel in die Reaktionszone in mindestens 2, vorzugsweise 2 bis 100, insbesondere 2 bis 50, besonders bevorzugt 2 bis 40, wie 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 Teilströmen ein.

30 Das Einbringen des Oxidationsmittels in die Reaktionsvorrichtung kann dabei nach an sich, insbesondere für die Einbringung eines Gases in eine Flüssigkeit, bekannten Verfahren erfolgen. Das erfindungsgemäße Verfahren kann man katalysatorfrei durch-
35 führen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann man in Gegenwart eines homogenen oder heterogenen Katalysators durchführen.

40 Setzt man einen homogenen Katalysator ein, so kann dieser vorteilhaft im Kopfbereich der Reaktionsvorrichtung dem Reaktionsgemisch zugegeben und im Sumpfbereich mit dem Reaktionsgemisch entnommen werden.

45

11

Setzt man einen heterogenen Katalysator ein, so kann dieser vorteilhaft nach an sich bekannten Verfahren in der Reaktionszone der Reaktionsvorrichtung fixiert werden.

- 5 Im allgemeinen können die für die jeweiligen Oxidationsreaktionen an sich bekannten Katalysatoren eingesetzt werden, beispielsweise im Falle der Oxidation von Cyclohexan zu Cyclohexanol, Cyclohexanon oder deren Gemische Cobalt- oder Mangan-haltige Salze.
- 10 Die Mengen an Katalysator können gemäß den für diese Katalysatoren für die jeweiligen Reaktionen bekannten Katalysatorbelastungen und den im erfindungsgemäßen Verfahren gewählten Umsätzen leicht bestimmt und eine Optimierung der Katalysatormengen kann durch wenige einfache Vorversuche leicht
- 15 durchgeführt werden.

Vorteilhaft kann man im Sumpfbereich der Reaktionsvorrichtung ein das Produkt enthaltendes Reaktionsgemisch entnehmen, insbesondere wenn der Siedepunkt des Produkts höher ist als der Siedepunkt des

- 20 Edukts unter den Reaktionsbedingungen. Das im Sumpfbereich entnommene Reaktionsgemisch kann aus Produkt bestehen oder einer Mischung, die das Produkt neben weiteren Komponenten, wie Edukt, Nebenprodukte, Folgeprodukte, enthält.
- 25 Vorteilhaft kann man im Kopfbereich der Reaktionsvorrichtung ein das Produkt enthaltendes Reaktionsgemisch entnehmen, insbesondere wenn der Siedepunkt des Produkts niedriger ist als der Siedepunkt des Edukts unter den Reaktionsbedingungen. Das im Kopfbereich entnommene Reaktionsgemisch kann aus Produkt bestehen oder einer
- 30 Mischung, die das Produkt neben weiteren Komponenten, wie Edukt, Nebenprodukte, Folgeprodukte, enthält.

Sollte bei der erfindungsgemäßen Oxidationsreaktion Wasser als zwangsläufiges oder unerwünschtes Nebenprodukt oder als Folge-

- 35 produkt entstehen, so kann dieses vorteilhaft während der Oxidation der Reaktionsvorrichtung oberhalb der Reaktionszone, vorteilhaft über Kopf, entnommen werden.

Vergleichsbeispiel 1

40

In einem achtfach gekammerten Blasensäulenreaktor wurde der Cyclohexanstrom, der am oberen Ende des Reaktors zugegeben wurde, so eingestellt, dass die Verweilzeit der Flüssigphase in dem Reaktor 31 Minuten betrug. Durch die Zugabe einer entsprechenden

- 45 Menge an Luft gleichverteilt über die Kammern des Reaktors wurde

12

ein Cyclohexanumsatz von 3,5 % eingestellt. Der Reaktor wurde bei einem Druck von 16 bar betrieben.

Die Selektivität zu Cyclohexanol, Cyclohexanon und Cyclohexanhydroperoxid betrug in Summe 83,9 %. Die Raum-Zeit-Ausbeute bezogen auf die Flüssigphase im Reaktor betrug 45,7 kg/(m³*h).

Beispiel 1

Einer Reaktionskolonne mit 10 Stufen im Reaktionsteil (oben) und 10 Stufen im Destillationsteil (unten) wurden bezogen auf das Flüssigphasenvolumen 2415 kg/(m³*h) Cyclohexan oberhalb des Reaktionsteils zugeführt. Die Kolonne wurde bei einem Druck von 11,9 bar betrieben. Es wurden 0,15 Nm³ Luft pro kg Cyclohexan gleichmäßig verteilt auf die 10 Stufen des Reaktionsteils der Kolonne gegeben. Bei einer auf den Frischcyclohexanstrom bezogenen Verdampferenergie von 200 Wh/ kg betrug der Cyclohexanumsatz 10,1 %. Die Selektivität zu Cyclohexanol, Cyclohexanon und Cyclohexanhydroperoxid betrug in Summe 88,0 %. Die Raum-Zeit-Ausbeute bezogen auf die Flüssigphase im Reaktor betrug 250 kg/(m³*h).

Vergleichsbeispiel 2

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren mit dem Unterschied, dass die gesamte Luft in einem Strom in die unterste Stufe des Reaktionsteils gegeben wurde.

Der Cyclohexanumsatz betrug 9,8 %.

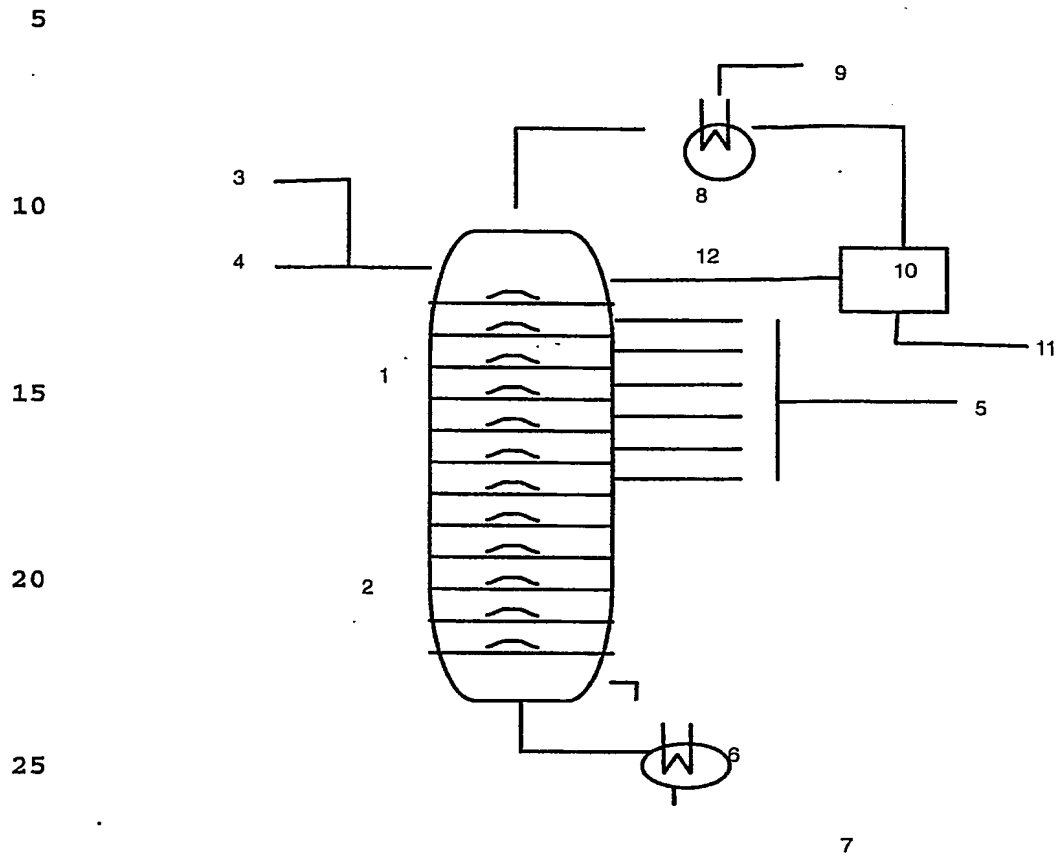
Die Selektivität zu Cyclohexanol, Cyclohexanon und Cyclohexanhydroperoxid betrug in Summe 84,1 %. Die Raum-Zeit-Ausbeute bezogen auf die Flüssigphase im Reaktor betrug 232 kg/(m³*h).

35

40

45

Fig. 1



Oxidationsverfahren

Zusammenfassung

5

Verfahren zur Oxidation eines Eduktes mit einem Oxidationsmittel unter Erhalt eines Produktes

dadurch gekennzeichnet, daß man

10

die Oxidation in einer Reaktionsvorrichtung durchführt, die am unteren Ende einen Sumpfbereich, am oberen Ende einen Kopfbereich und zwischen Sumpfbereich und Kopfbereich eine Reaktionszone auf-

15 weist,

in der Reaktionszone das Reaktionsgemisch im Siedezustand hält, und

20 Oxidationsmittel in die Reaktionszone in mindestens zwei Teilströmen einbringt.

25

30

35

40

45